

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 8月29日

出願番号

Application Number: 特願2002-250561

[ST.10/C]:

[JP2002-250561]

出願人

Applicant(s): カシオ計算機株式会社

2003年 6月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045043

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-0233-00

【提出日】 平成14年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井3-10-6 カシオ計算機株式会社
青梅事業所内

【氏名】 竹山 啓之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井3-10-6 カシオ計算機株式会社
青梅事業所内

【氏名】 中村 修

【特許出願人】

【識別番号】 000001443

【氏名又は名称】 カシオ計算機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100093045

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 良男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【フルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質装置、改質装置の製造方法及び発電システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板に流路が形成された流体移動部と、
前記流体移動部を加熱するために発熱する発熱体と、
前記流体移動部を収容する容器と、
を備え、
前記容器の内部は、前記発熱体を発熱させながら内部空気を吸引することにより大気圧よりも低い状態に保持されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の改質装置において、
前記容器の内部を大気圧よりも低い状態にする際の前記発熱体の発熱温度は、
前記流体移動部により被改質原料を気化する際或いは被改質原料を改質する際の前記発熱体の発熱温度よりも高いことを特徴とする改質装置。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の改質装置において、
前記容器の内部に存する水分等の被吸着成分を吸着する吸着成分を担持した吸着成分担持体を備えることを特徴とする改質装置。

【請求項 4】

基板に流路が形成された流体移動部と、
前記流体移動部を加熱するために発熱する発熱体と、
前記流体移動部を収容し内部が大気圧より低い状態に保持されている容器と、
前記容器の内部に存する水分等の被吸着成分を吸着する吸着成分を担持した吸着成分担持体と、
を備えることを特徴とする改質装置。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の改質装置において、
前記発熱体は、前記流体移動部の外部に設けられていることを特徴とする改質

装置。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の改質装置において、
前記発熱体は、前記流体移動部の内部に設けられていることを特徴とする改質
装置。

【請求項7】

請求項3～6のいずれか一項に記載の改質装置において、
前記吸着成分担持体は、ポリイミド系材料から構成されていることを特徴とす
る改質装置。

【請求項8】

請求項3～7のいずれか一項に記載の改質装置において、
前記吸着成分担持体は、発泡体であることを特徴とする改質装置。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の改質装置において、
半導体を含む導電性基板と、
前記導電性基板に重ね合わせて陽極接合した絶縁性基板と、
を備え、
前記流体移動部は、前記導電性基板と前記絶縁性基板との間に形成され、
前記絶縁性基板のうち前記導電性基板との接合面には、水素を含んだ、Y又は
ランタノイド系列元素のうちのいずれか一の元素の酸化物が成膜されていること
を特徴とする改質装置。

【請求項10】

請求項9に記載の改質装置において、
前記ランタノイド系列元素は、Gd、Sm、Er及びYbのうちのいずれか一
の元素であり、
前記水素を含んだ酸化物は、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 のうちのいずれか一の酸化物であることを特徴とする改質装置。

【請求項11】

請求項9又は10に記載の改質装置において、

前記絶縁性基板は、石英ガラス基板、サファイア基板及びアルミナ基板のうちのいずれか一の基板であることを特徴とする改質装置。

【請求項12】

請求項9～11のいずれか一項に記載の改質装置の製造方法において、

前記絶縁性基板にY又は前記ランタノイド系列元素のうちのいずれか一の元素を成膜する成膜工程と、

前記成膜工程の後に、前記絶縁性基板を水素を含む雰囲気下で加熱し、前記絶縁性基板に成膜された成膜物を水素化する水素化工程と、

前記水素化工程の後に、前記絶縁性基板を大気圧より低い状態で加熱し、水素化された成膜物を酸化して水素を含む前記酸化物を形成する酸化工程と、

前記酸化工程の後に、前記酸化物を前記導電性基板に対向させて前記絶縁性基板と前記導電性基板とを陽極接合する接合工程と、

を備えることを特徴とする改質装置の製造方法。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか一項に記載の改質装置を備える発電システムにおいて、

被改質原料を貯留する貯留手段と、

前記貯留手段により貯留された被改質原料を気化させ、気化した被改質原料を改質する前記改質装置と、

前記改質装置により改質されて生成された生成物から電気エネルギーを生成する生成手段と、

を備えることを特徴とする発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素を含む被改質原料を改質する改質装置に関し、更にこの改質装置の製造方法及びこの改質装置を備える発電システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年では、携帯型電話機、ノート型パソコン、デジタルカメラ、PDA (Personal Digital Assistant) 及び電子手帳等といった小型の電子機器が進歩・発展を遂げている。小型の電子機器の電源としては、アルカリ乾電池及びマンガン乾電池等の一次電池並びにニッケルーカドミウム蓄電池、ニッケルー水素蓄電池及びリチウムイオン電池等の二次電池が用いられている。エネルギーの利用効率の観点から一次電池及び二次電池を検証すると、エネルギーの有効利用が図られているとは必ずしも言えなかった。

【0003】

そこで、燃料電池は高いエネルギー利用効率を実現することができるため、一次電池及び二次電池の代替えのために燃料電池について研究・開発が盛んに行われている。燃料電池は、燃料と大気中の酸素を電気化学的に反応させて、化学エネルギーから電気エネルギーを直接取り出す装置である。燃料電池に用いる燃料としては水素が挙げられるが、常温で气体であることによる取り扱い・貯蔵に問題がある。燃料としてアルコール類及びガソリンといった液体燃料を用いた燃料電池には、液体燃料と高温の水蒸気を反応させることで発電に必要な水素を取り出す改質型や直接燃料電池に燃料を供給する直接型がある。

【0004】

そして、改質型の燃料電池を小型の電子機器の電源として用いる場合には、燃料電池だけでなく改質器も小型化する必要がある。そこで、「マイクロリアクタ」と呼ばれる小型の改質器が近年開発されている。図6に、従来のマイクロリアクタの概略断面図を示す。

【0005】

図6に示す通り、マイクロリアクタ100の内部にはチャンバー101が形成されており、チャンバー101内には、燃料と水を化学反応させて水素等に改質する流体移動部102が設けられている。流体移動部102は、二枚の基板102a, 102bを貼り合わせて構成されており、一方の基板の張り合わせ面には、供給管106の端から排出管107の端まで基板面を周回するように溝（図示略）が形成され、この溝に沿って発熱体（図示略）と改質触媒（図示略）とが設けられている。発熱体は、リード線103, 104を介して電源部105に電気

的に接続されている。また、熱電対の接点（図示略）が流体移動部102内に配設され、熱電対の配線109, 110が温度測定部111に接続され、温度測定部111で熱起電力を測定することによって流体移動部102内の温度が測定される。

【0006】

リード線103, 104を通じて電源部105から流体移動部102内の発熱体に電力が供給され、発熱体が発熱すると、供給管106を通じて供給された水と燃料とが発熱体によって加熱されて、水と燃料が改質触媒によって反応し、水素が生成して排出管107から排出される。また、水と燃料が反応する場合には適温があるため、温度測定部111で測定された温度を表す信号が制御部112に入力され、入力した信号に基づき制御部112が電源部105を制御することで、流体移動部102内が適温に保たれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、マイクロリアクタ100は、常温、常圧の大気雰囲気下で、流体移動部102を封入容器113内に封入して形成してあるために、チャンバー101内は空気が封入されている。この場合、流体移動部102は封入容器113内に収容された状態で空気環境下に置かれ、これにより断熱された構成となっている。流体移動部102で発生した熱は、封入容器113内の空気を媒体として封入容器113に伝搬し、流体移動部102外へ流失する。

【0008】

またマイクロリアクタ100の封入容器113内では、空気のみならず空気中の水分等が流体移動部102の周囲及び封入容器113の内壁等に吸着しているので、化学反応の促進のためにマイクロリアクタ100を高温環境下に置いた場合に、マイクロリアクタ100の温度上昇に伴い水分等の吸着成分が気化、膨張して、チャンバー101内の圧力が上がる。この場合、チャンバー101内の対流による熱の流失が起こって流体移動部102の断熱効率が低下する。従い、流体移動部102内を適温に保つために発熱体に供給する電力量が増え、供給電力量を抑えた状態でマイクロリアクタ100を高温環境下で作動させることは難し

い。

【0009】

また、上記流体移動部102は、上記の通り二枚の基板102a, 102bからなるが、基本的に、所謂「陽極接合」といわれる接合技術によって、半導体を含む導電性基板とガラス等の絶縁性基板とを張り合わせて作製される。「陽極接合」とは、高温環境下で高電圧を印加して各基板間に大きな静電引力を発生させ、二枚の基板間の界面で化学結合させるという技術である。そして、流体移動部102を構成する絶縁性基板として、流体移動部102の化学反応に対して耐侵食性に優れたホウケイ酸ガラスを用いることがある。

【0010】

上述したような小型携帯機器の電源として燃料電池及びマイクロリアクタ100を適用した場合、燃料電池及びマイクロリアクタ100の動作に必要な消費電力をできるだけ抑えるために、改質しているときとそうでないときとでの流体移動部102に加える温度を急峻に変化させる場合がある。このホウケイ酸基板は、陽極接合には適するが、急峻な温度変化に対する熱膨張の歪みにより破損することがある。

【0011】

本発明の課題は、流体移動部を加熱する発熱体に供給する電力を抑えた状態で高温環境下で作動させることができる改質装置を提供し、更にこの改質装置の製造方法及びこの改質装置を備える発電システムを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明に係る改質装置は、例えば、図2及び図3に示すように、

基板に流路が形成された流体移動部（例えば、流体移動部20）と、
前記流体移動部を加熱するために発熱する発熱体（例えば、発熱抵抗体27）
と、
前記流体移動部を収容する容器（例えば、真空容器60）と、
を備え、

前記容器の内部は、前記発熱体を発熱させながら内部空気を吸引することにより大気圧よりも低い状態に保持されていることを特徴とする。

【0013】

請求項1に記載の発明では、容器の内部は、内部空気を吸引することで低圧状態に保持され且つ発熱体を発熱させているから、容器の内壁や容器内に配置される部材に吸着した水分等の成分は、改質装置の実際の作動時前に予め気化されて容器の内部から除去される。従って、改質装置の実際の作動時において、容器の内部には、熱を外部に伝搬する媒体が少なく、容器の内部で加熱による温度差で生じる対流を抑えることができ、熱の外への伝搬に伴う温度の低下を抑えることができる。これにより、発熱体に供給する電力を抑えた状態で改質装置を高温環境下で作動させることができ、特に小型や省電力の発電システムに有効である。

【0014】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の改質装置において、

前記容器の内部を大気圧よりも低い状態にする際の前記発熱体の発熱温度は、前記流体移動部により被改質原料を気化する際或いは被改質原料を改質する際の前記発熱体の発熱温度よりも高いことを特徴とする。

【0015】

請求項2に記載の発明では、容器の内部を大気圧よりも低い状態にする際の発熱体の発熱温度が、流体移動部により被改質原料を気化する際或いは被改質原料を改質する際の発熱体の発熱温度よりも高いから、大気圧よりも低い状態にされる際の容器の内部は、被改質原料を改質する際よりも高温環境下におかれる。従い、改質装置を実際に作動させて被改質原料を改質する際には、容器の内部は、大気圧よりも低い状態にされる際よりも低い温度を保持しており、この温度環境下では、容器内に水分等の気化成分はほとんどない。これにより、容器内の水分等の成分が気化して容器内の低圧状態が低下するのを確実に抑制でき、容器の内部での対流による熱の流失をも確実に抑えることができる。

【0016】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の改質装置において、例えば、図5に示すように、

前記容器の内部に存する水分等の被吸着成分を吸着する吸着成分を担持した吸着成分担持体（例えば、吸着成分担持体71）を備えることを特徴とする。

【0017】

請求項3に記載の発明では、改質装置の作動時には、容器の内部に存する水分等の成分を吸着成分担持体により吸着できる。容器内の水分等の成分が気化して容器内の内圧が上昇するのを確実に抑制でき、容器の内部での対流による熱の流失をも確実に抑えることができる。

【0018】

請求項4に記載の発明に係る改質装置は、
基板に流路が形成された流体移動部と、
前記流体移動部を加熱するために発熱する発熱体と、
前記流体移動部を収容し内部が大気圧より低い状態に保持されている容器と、
前記容器の内部に存する水分等の被吸着成分を吸着する吸着成分を担持した吸着成分担持体と、
を備えることを特徴とする。

【0019】

請求項4に記載の発明では、容器の内部に存する水分等の成分を吸着成分担持体により吸着するので、容器の内部での大気圧よりも低い状態が低下するのを抑制できる。これにより、容器の内部での対流による熱の流失を抑えることができる上、発熱体に供給する電力を抑えた状態で改質装置を高温環境下で作動させることができる。

【0020】

請求項5又は6に記載の発明に係る改質装置のように、前記発熱体は、流体移動部の内部に設けられてもよいし、流体移動部の外部に設けられてもよいし、その両方に設けられてもよい。

【0021】

請求項7に記載の発明は、請求項3～6のいずれか一項に記載の改質装置において、

前記吸着成分担持体は、ポリイミド系材料から構成されていることを特徴とし

ている。

【0022】

請求項8に記載の発明は、請求項3～7のいずれか一項に記載の改質装置において、

前記吸着成分担持体は、発泡体であることを特徴とする。

【0023】

請求項8に記載の発明では、吸着成分担持体が発泡体であるから、吸着成分担持体は、発泡構造を有し自己の表面積も大きい。従い、容器の内部に存する水分等の成分をより多く吸着できる。

【0024】

請求項9に記載の発明は、例えば、図2に示すように、請求項1～8のいずれか一項に記載の改質装置において、

半導体を含む導電性基板（例えば、上基板21）と、

前記導電性基板に重ね合わせて陽極接合した絶縁性基板（例えば、下基板22）と、

を備え、

前記流体移動部は、前記導電性基板と前記絶縁性基板との間に形成され、

前記絶縁性基板のうち前記導電性基板との接合面には、水素を含んだ、Y又はランタノイド系列元素のうちのいずれか一の元素の酸化物が成膜されていることを特徴とする。

【0025】

請求項9に記載の発明によれば、絶縁性基板のうち導電性基板との接合面には、水素を含むY又はランタノイド系列元素のうちのいずれか一の元素の酸化物が成膜されているから、絶縁性基板を高温環境下におくことが可能となり、改質装置を高温環境下で作動させることができる。

【0026】

請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の改質装置において、
前記ランタノイド系列元素は、Gd、Sm、Er及びYbのうちのいずれか一の元素であり、

前記水素を含んだ酸化物は、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 のうちのいずれか一の酸化物であることを特徴としている。

【0027】

請求項11に記載の発明は、請求項9又は10に記載の改質装置において、前記絶縁性基板は、石英ガラス基板、サファイア基板及びアルミナ基板のうちのいずれか一の基板であることを特徴としている。

【0028】

請求項12に記載の発明は、請求項9～11のいずれか一項に記載の改質装置の製造方法において、

前記絶縁性基板にY又は前記ランタノイド系列元素のうちのいずれか一の元素を成膜する成膜工程と、

前記成膜工程の後に、前記絶縁性基板を水素を含む雰囲気下で加熱し、前記絶縁性基板に成膜された成膜物を水素化する水素化工程と、

前記水素化工程の後に、前記絶縁性基板を大気圧よりも低い状態で加熱し、水素化された成膜物を酸化して水素を含む前記酸化物を形成する酸化工程と、

前記酸化工程の後に、前記酸化物を前記導電性基板に対向させて前記絶縁性基板と前記導電性基板とを陽極接合する接合工程と、

を備えることを特徴とする。

【0029】

請求項12に記載の発明では、上記の各工程を経ることにより、高温環境に耐性を有する絶縁性基板を提供でき、改質装置を高温環境下で作動させることができる。

【0030】

請求項13に記載の発明は、例えば、図1に示すように、請求項1～11のいずれか一項に記載の改質装置を備える発電システムにおいて、

被改質原料（例えば、燃料19）を貯留する貯留手段（例えば、燃料容器2）と、

前記貯留手段により貯留された被改質原料を気化させ、気化した被改質原料を改質する前記改質装置（例えば、改質装置10）と、

前記改質装置により改質されて生成された生成物から電気エネルギーを生成する生成手段（例えば、燃料電池4）と、
を備えることを特徴としている。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る実施形態について図面を参照しながら説明する。ただし、
発明の範囲は図示例に限定されない。

【0032】

【第一の実施の形態】

図1（a）は、本発明に係る改質装置3を用いた発電システム1の基本構成を示したブロック図であり、図1（b）は、発電システム1の内部構造を示した概略斜視図である。図1に示す通り、発電システム1は、燃料容器2と、燃料容器2に対して着脱自在である発電モジュール6と、を備える。

【0033】

燃料容器2は、水素元素で構成された炭化水素化合物と水の混合液である燃料19を貯留するものである。炭化水素化合物としては、メタノール（CH₃OH）及びエタノール（C₂H₅OH）等といったアルコール類や或いはガソリン等の芳香族といった液体燃料である。本実施形態では、燃料容器2に封入された燃料19は、メタノール及び水が混合されたものである。

【0034】

発電モジュール6は、化学燃料を改質する改質装置3と、改質装置3により改質された燃料により発電する燃料電池4と、燃料電池4で発電された電力を蓄電し必要に応じて出力する蓄電部7と、蓄電部7から供給された電力により発電モジュール6内に電力を分配する電源部8と、これら改質装置3、燃料電池4、蓄電部7、電源部8を電子制御する制御部9と、を有する。

【0035】

改質装置3は、気化器5と、マイクロリアクタ10とから構成されている。

【0036】

気化器5は、燃料容器2から供給された燃料19を加熱することで、気化させ

るものである。気化器5で気化した混合気は、マイクロリアクタ10へ供給される。

【0037】

マイクロリアクタ10は、燃料19から水素を生成する水素改質器11と、水素改質器11で生成された副生成物である一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素にする水性シフト反応器12と、除去しきれない一酸化炭素を酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化反応器13と、を有している。

【0038】

気化器5、水素改質器11、水性シフト反応器12及び選択酸化反応器13はこの順に下から積層され、互いに隣接する各部材間では、各部材の内部に設けられている流路同士が、後述する供給管24、排出管25により連結するように配置されている。

【0039】

発電モジュール6は、外側に、蓄電部7からの電気出力を外部に伝達する端子14を備える。この発電モジュール6は、燃料容器2との対向する位置に、燃料容器2との間で水のやりとりを行う管16を連結するための突起17と、燃料容器2の燃料19を供給する供給管18から燃料を取り込む突起15と、を備え、突起15及び突起17を燃料容器2に噛み合わせて燃料容器2と連結される。発電モジュール6と燃料容器2とを噛み合わせると、突起15が供給管18の先端にある封止膜28を破り、燃料19が供給管18内で毛細管現象等により発電モジュール6に供給される。

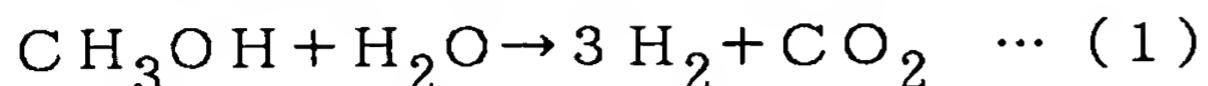
【0040】

気化器5、水素改質器11、水性シフト反応器12及び選択酸化反応器13はシリコン、アルミニウム合金等からなる微小基板とガラスなどからなる微小基板を接合してなるものであり、一方の基板に形成された溝に流体を流して、この流体を気化させるか或いは流体の少なくとも一部に化学反応を引き起こすものである。

【0041】

水素改質器11は、化学反応式(1)のように、気化器5から供給された混合

気を改質触媒で水素ガスと二酸化炭素ガスとに改質するものである。



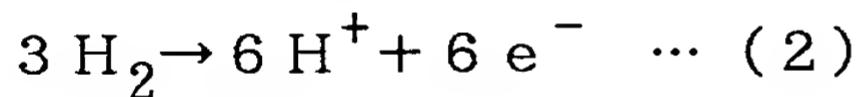
マイクロリアクタ10で生成された水素ガス及び二酸化炭素ガスは、燃料電池4に供給される。なお、マイクロリアクタ10の詳細については後述する。

【0042】

燃料電池4は、触媒微粒子が付着した燃料極（カソード）と、触媒微粒子が付着した空氣極（アノード）と、燃料極と空氣極との間に介装されたフィルム状のイオン伝導膜とを備える。燃料極には、マイクロリアクタ10からの混合気が供給され、空氣極には、発電モジュール6の外周に設けられたスリット29を介して大気中の酸素ガスが供給される。

【0043】

電気化学反応式（2）に示すように、燃料極に水素ガスが供給されると、燃料極に付着した触媒により電子の分離した水素イオンが発生し、水素イオンがイオン伝導膜を通じて空氣極へ伝導し、燃料極より電子が取り出される。なお、マイクロリアクタ10から供給された混合気のうち二酸化炭素ガスは、反応せずに外部に放出される。



一方、電気化学反応式（3）に示すように、空氣極に酸素ガスが供給されると、イオン導電膜を通過した水素イオンと、酸素ガスと、電子とが反応して、水が生成される。



燃料電池4で以上のような電気化学反応が起こることによって、電気エネルギーが生成される。

【0044】

次に、本発明に係る改質装置3の一例として水素改質器11について詳細に説明するが、水素改質器11、水性シフト反応器12及び選択酸化反応器13は基本構造が同じなので、供給管24から供給される成分や触媒の種類が異なることを除いて、以下に説明する水素改質器11を、水性シフト反応器12及び選択酸化反応器13の各反応器12, 13に置き換えることができる。また気化器5は

、供給管24から供給される成分や改質触媒が設けられている点を除いて、以下に説明する水素改質器11に置き換えることができる。

【0045】

図2は水素改質器11の断面図を示す。図2に示す通り、水素改質器11は、上記化学反応式(1)に従い気化器5(図1参照)から供給された混合気を改質触媒で水素ガスに改質する流体移動部20と、流体移動部20を完全に収容した状態で流体移動部20を真空環境下に置くための真空容器60と、を具備する。図3に、流体移動部20の斜視図を示す。

【0046】

図2及び図3に示す通り、流体移動部20は、二枚の基板21、22を上下に重ね合わせた構造を有するものである。上側に配置された上基板21は、アルミニウム等の金属で形成された導電性基板である。上基板21には葛折りとされた溝が下基板22との接触面に形成されており、上基板21と下基板22とを貼り合わせることによってマイクロ流路23が形成される。上基板21に形成された溝は、上基板21の一方の面にフォトリソグラフィー法、エッチング法等を適宜施すことによって形成される。なお、上基板21は単結晶シリコンで形成された半導体基板でもあってもよく、この場合、マイクロ流路23を形成するための溝はサンドブラスト法によって形成される。

【0047】

下基板22は、耐熱性を有する絶縁性基板、具体的には、石英ガラス、サファイア(Al_2O_3 の単結晶)及びアルミナ(Al_2O_3 の焼結体)のうちのいずれか一の材料からなる絶縁性基板である。下基板22のうちの上基板21との接触面には、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 のうちのいずれか一の酸化物が成膜されている。 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 の各酸化物には水素が含まれており、水素が含まれることで、各酸化物を含む下基板22はイオン伝導性を有する。なお、石英ガラスは、熱膨張しにくく歪みが小さいので、改質装置の基板に要求される温度変化が激しい環境下においても、破損しにくいといった効果をもたらす。

【0048】

水素改質器11のマイクロ流路23の一方の端部には供給管24の端が連結しており、この供給管24の他端は、真空容器60を貫通して気化器5（図1参照）に連結している。水素改質器11のマイクロ流路23の他方の端部には排出管25の端が連結しており、この排出管25の他端は、真空容器60を貫通して水性シフト反応器12（図1参照）に連結している。

【0049】

マイクロ流路23の内壁及び天井には、改質触媒を成膜した改質触媒膜26がマイクロ流路23の一端から他端までマイクロ流路23に沿うように形成されており、マイクロ流路23の床には発熱抵抗体27がマイクロ流路23の一端から他端までマイクロ流路23に沿うように形成されている。水素改質器11の改質触媒は、メタノールと水から水素と二酸化炭素に改質することを促進するものである。

【0050】

上記構成を具備する流体移動部20では、マイクロ流路23の一端において発熱抵抗体27に配線31が接続されており、マイクロ流路23の他端において発熱抵抗体27に配線32が接続されている。これら配線31, 32は、基板21, 22を貫通して流体移動部20の外部に導き出され、更に真空容器60を貫通して、水素改質器11の外部の電源部8に接続されている。電源部8は、配線31, 32を介して発熱抵抗体27に電力を供給するものである。

【0051】

また、流体移動部20には熱電対の接点が配設されており、熱電対の配線41, 42が、流体移動部20から真空容器60を貫通して水素改質器11の外部の温度測定部40に接続されている。温度測定部40は、熱電対の熱起電力を測定することで流体移動部20の温度を測定するものである。

【0052】

なお、選択酸化反応器13で消費される酸素は、発電モジュール6の通気孔33を介して大気中から選択酸化反応器13に取り込まれる。また、選択酸化反応器13には、一酸化炭素の酸化を選択的に促進する触媒が形成されているため、混合気に含まれる水素はほとんど酸化しない。そして選択酸化反応器13から燃

料電池4へ混合気が供給されるが、その混合気には一酸化炭素ガスが殆ど含まれず、水素ガス及び二酸化炭素ガスの純度が非常に高い。なお、選択酸化反応器13に水素とそれ以外の無害の副生成物とに分離できる機構を設けて、通気孔33からその副生成物を排出するようにしてもよい。

【0053】

電源部8及び温度測定部40は、水素改質器11の外部で制御部9に接続されている。制御部9は、汎用のCPU(Central Processing Unit)等からなる演算処理装置又は専用の論理回路を有し、温度測定部40からの入力信号を処理して電源部8を制御するものである。すなわち、制御部9には、温度測定部40で測定された温度を表す温度測定信号が入力され、制御部9は、この温度測定信号に基づいた制御信号を電源部8に出力して、電源部8から流体移動部20に供給する電力量を制御する。

【0054】

流体移動部20は、中空部61を有する真空容器60内に収められており、真空容器60の内部と外部との間の熱の出入りが遮られている。真空容器60の内壁及び外壁には輻射シールド膜(図示略)が形成されている。輻射シールド膜は電磁波に対して高い反射性を有している。輻射シールド膜が真空容器60に形成されているため、流体移動部20で発した電磁波が、真空容器60外へ伝播せずに流体移動部20へ反射し、熱輻射が抑えられている。

【0055】

真空容器60内の中空部61は、気圧が非常に低く真空となっている。中空部61が真空となっているため、流体移動部20から真空容器60外へ放熱することが抑えられている。また、中空部61が真空となっているため、中空部61に対流が生じず、熱が流体移動部20から真空容器60外へ伝達することが抑えられている。

【0056】

なお、流体移動部20の周囲が、真空容器60内に設けられた支持体30によって支持され、更に流体移動部20の周囲の中空部61が、一般に固体よりも熱伝導率の低い気体で覆われかつ減圧雰囲気とされて中空部61の熱伝導媒体が希

薄になっている。これにより、流体移動部20から真空容器60へ熱伝導することが抑えられている。

【0057】

ここで、改質装置の封止方法の一例として水素改質器11の封止方法について説明する。まずチャンバー内に流体移動部20及び入り口が開いた状態の真空容器60を配置させた後、チャンバー内に接続された、空気を吸引する吸引手段（図示略。例えば、真空ポンプ）を作動させることでチャンバー内を真空雰囲気にする。このとき、マイクロ流路23内は、供給管24及び排出管25を介してチャンバー内と等圧になっている。引き続きこの状態でチャンバー内に設けられた加熱器で加熱してチャンバー内の水等を揮発させ、同時にマイクロ流路23内の水等を揮発させる。チャンバー内の流体移動部20及び真空容器60を充分乾燥させたら、真空容器60の入り口から流体移動部20を挿入して支持体30で流体移動部20を支持させた後、真空容器60の入り口を封止することで中空部61及びマイクロ流路23内を乾燥且つ真空雰囲気で保持する。なお気化器5、水性シフト反応器12、選択酸化反応器13についても同様に製造することができる。

【0058】

第一の実施の形態では、チャンバー内を真空雰囲気にした後で乾燥させたが、乾燥させてから真空雰囲気にもよく、真空引きと乾燥を同時に行ってよい。また、チャンバー内の加熱器で加熱して中空部61及びマイクロ流路23内を乾燥させたが、配線31、32を介して電源部8または外部電源から発熱抵抗体27に電力を供給して発熱抵抗体27を発熱させてマイクロ流路23内を乾燥させてもよい。乾燥後に別途チャンバー内を真空乾燥させて真空容器60で水素改質器11を封止することで中空部61及びマイクロ流路23内を真空乾燥することができる。このとき、水素改質器11を実際に駆動させるときよりも高い温度で発熱抵抗体27が発熱するように、電源部8からの電力供給量が設定されることが好ましい。

【0059】

例えば、水素改質器11を駆動させたときに発熱抵抗体27の発熱温度を30

0℃に制御する場合には、真空容器60内を真空とする際の発熱抵抗体27の発熱温度を350℃に制御した状態で10分間発熱させる。勿論、真空容器60内を真空にする際の発熱抵抗体27の発熱温度は適宜変更可能であって、水素改質器11を駆動させる際の発熱抵抗体27の発熱温度並びに水素改質器11を構成する各種部材の耐熱性、容積及び表面積等を考慮して設定される。

【0060】

なお、真空容器60内を真空にする際の発熱抵抗体27の発熱温度について、水素改質器11を駆動させる際の発熱温度よりもはるかに高く設定した場合には、発熱抵抗体27を短時間発熱させれば足りるが、逆に、水素改質器11を駆動させる際の発熱温度と同じかそれよりもやや高めに設定した場合には、発熱抵抗体27をなるべく長い時間をかけて発熱させることが好ましい。

【0061】

次に、本発明に係る改質装置3の製造方法、詳しくは流体移動部20の製造方法、更に詳しくは下基板22に上記した各酸化物を成膜する成膜方法について説明する。

【0062】

まず、(i) 絶縁性基板にY、Gd、Sm、Er又はYbをスパッタリング、真空蒸着等により1000Å～3000Åの膜厚で成膜する。その後、(ii) 成膜物を含む絶縁性基板を、水素を含む低酸素雰囲気下で加熱(例えば、400℃)する。この工程により得られる成膜物は、水素化イットリウム、水素化ガドリニウム、水素化サマリウム、水素化エルビウム又は水素化イッテルビウムである。なお、各水素化物において、イットリウム、ガドリニウム、サマリウム、エルビウム又はイッテルビウムの価数が、二価となっていてもよいし三価となってもいてもよい。その後、(iii) (ii) の工程を経た成膜物を含む絶縁性基板を真空中で加熱し、成膜物中の不要な水素を取り出す。この工程においては、700℃未満の温度で水素を含む成膜物は酸化成膜物に変わるが、この酸化成膜物には水素が少なからず残存し、この水素がイオン伝導性を司る元素となる。

【0063】

なお、絶縁性基板としての石英ガラス基板に水素を含むSiO₂の酸化膜を成

膜してもよいのだが、絶縁性基板に Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 又は Yb_2O_3 を成膜するのは次の理由による。

【0064】

一つ目の理由として、この場合の石英ガラス基板も酸化膜中に水素を含むからイオン伝導性を有し陽極接合には適するが、上記石英ガラス基板は、劈開性を具備するために加工性に劣る。

【0065】

二つ目の理由として、これら各酸化物の融点は SiO_2 の融点よりも高い。 SiO_2 の融点が約1800°Cであるのに対して、例えば、 Y_2O_3 の融点は約2415°Cであり、 Gd_2O_3 の融点は約2340°Cである。つまり、 Y_2O_3 及び Gd_2O_3 等を絶縁性基板に成膜すると、 SiO_2 を成膜した場合に比べて高温環境下で流体移動部20を作動させることができる。

【0066】

三つ目の理由として、上記(i)の工程において絶縁性基板に Si を成膜する際にはCVD (Chemical Vapor Deposition) を行う必要があり、スパッタリング装置等に比べ高価な上に取扱いの困難なCVD装置を用いなければならない。つまり、上記(i)の工程において、 Si ではなく Y 、 Gd 、 Sm 、 Er 又は Yb を成膜することで、上記CVD装置の使用を回避できる。

【0067】

なお、上記の通り、スパッタリングにより Si を絶縁性基板に成膜することも可能ではあるが、 Si のスパッタリングに要する時間は、例えば Y のそれに要する時間に比して数分の一定程度であり、 Si のスパッタリングの処理効率はよくない。これも上記理由の一つになっている。

【0068】

また、上記(i)～(i i i) からなる成膜方法を、 Y 及びランタノイド系列元素の全てに適用できるが、絶縁性基板に成膜する元素としては、次の理由から Y 、 Gd 、 Sm 、 Er 又は Yb を適用するのが好ましい。すなわち、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Tb は、取扱いが難しい上に極端に酸化され易いため好ましくない。 Ce 、 Pr 、 Tb は、 R_2O_3 (R は元素) 以外の非化学量論組成をと

り易く、イオン伝導性以外の性質としてキャリヤー伝導性を有する可能性もあるため好ましくない。Dy、Hoは、Ce、Pr、Tbと同様である上に酸化物が無色でない（つまり有色である。）ため好ましくない。Tm、Luは、原理的には適用可能であるが、高価であり実用性に欠ける。

【0069】

そして、上記の理由から下基板22の所定の面に水素を含んだ、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 のいずれか一の酸化物が成膜されるとともに、下基板22のうちのこれら各酸化物を成膜した面と上基板21のうちの溝を形成した面とを対向させた状態で、上基板21及び下基板22が互いに陽極接合される。

【0070】

次に、発電システム1の動作について説明する。

まず、制御部9が電源部8にオン信号を出力すると、電源部8から気化器5、水素改質器11、水性シフト反応器12、選択酸化反応器13の各発熱抵抗体27に電力が供給され、これら発熱抵抗体27が発熱する。温度測定部40は、気化器5、水素改質器11、水性シフト反応器12、選択酸化反応器13のそれぞれの配線41、42を通じて得た温度情報を制御部9にフィードバックし、制御部9は、気化器5、水素改質器11、水性シフト反応器12、選択酸化反応器13がそれぞれの適温となるように電源部8に制御信号を出力する。温度情報は、発熱抵抗体27に印加する電圧及び発熱抵抗体27に流れる電流を含むが、電源部8が定電圧であれば電流のみでも良いし、電源部8が定電流であれば電圧のみでも良い。

【0071】

一方、燃料容器2から気化器5に燃料19が供給されると、気化器5において燃料19が蒸発し、気化器5内の気圧が上昇して対流が生じる。これにより、メタノールと水の混合気が、気化器5からマイクロリアクタ10の水素改質器11内に流入する。

【0072】

マイクロリアクタ10の水素改質器11においては、混合気が供給管24から

マイクロ流路23を通って排出管25へと流れる。そして同様に水素改質器11の排出管25から流れてきた流体は、水性シフト反応器12の供給管24に入りマイクロ流路23を通って排出管25を経由して選択酸化反応器13の供給管24に入りマイクロ流路23を通って最終的に選択酸化反応器13の排出管25から排出される。混合気がマイクロ流路23を流れているとき、各発熱抵抗体27は、電源部8からの電力供給量に応じて所定温度で発熱しており、混合気を加熱する。発熱抵抗体27が発熱すると、マイクロリアクタ10の各真空容器60内の温度は上昇する。

【0073】

図4に、改質装置の駆動時間と改質装置の流体移動部20内の温度との関係について、従来のものと本第一の実施形態のものとを示した。なお、発熱抵抗体27に供給した電力は、従来の流体移動部102（図6参照）における発熱体に供給した電力と同じである。図4に示す通り、同じ電力を供給しても、本第一の実施形態に係る流体移動部20内の温度は、従来の流体移動部102に比較して常に高い。つまり、本第一の実施形態では、流体移動部20の外部に流失する熱量が従来より少ないことがわかる。

【0074】

また、水素改質器11では発熱抵抗体27の発熱と同時に、混合気が改質触媒膜26によって化学反応式（1）に従う化学反応を促進される。なお、化学反応式（1）は吸熱反応であるため、混合気が発熱抵抗体27によって加熱されることでその反応速度は促進される。

【0075】

マイクロリアクタ10で生成された水素ガス及び二酸化炭素ガスのうち、水素ガスは燃料電池4に供給され、二酸化炭素ガスは発電モジュール6の外部に放出される。そして、燃料電池4で化学反応式（2）（3）に従う化学反応が起り、電気エネルギーが生成される。以後、燃料容器2から改質装置3に混合液が供給されている間は、上記の動作が繰り返し行われることで、燃料電池4から電気エネルギーが順次生成される。

【0076】

以上のように本第一の実施形態では、気化器5及びマイクロリアクタ10の各流体移動部20において、下基板22に水素を含んだ、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 及び Yb_2O_3 のいずれか一の酸化物を成膜して、上基板21と下基板22とを陽極接合したので、下基板22として、従来使用していたガラス基板及び酸化膜(SiO_2)を成膜した石英ガラス基板を適用した場合に比べ、気化器5及びマイクロリアクタ10を高温環境下で作動させることができる。

【0077】

また、本第一の実施形態では、気化器5及びマイクロリアクタ10を実際に作動させる前に、気化器5及びマイクロリアクタ10を駆動させる際の各発熱温度より高い温度に発熱抵抗体27を予め発熱させたりして真空容器60内を真空にして封止したから、マイクロリアクタ10の実際の作動時には、真空容器60の内壁及び流体移動部20の周囲等に吸着している成分(例えば、水分)が既に気化しており、真空容器60内の熱を伝導する媒体を減少させることができる。これにより、真空容器60内での対流による熱の流失を抑えることができる上、発熱抵抗体27に供給する電力を抑えた状態で気化器5及びマイクロリアクタ10を高温環境下で作動させることができる。

【0078】

[第二の実施の形態]

第二の実施の形態における燃料電池システムは、上記第一の実施の形態における発電システム1と略同一の構成を具備するものであり、改質装置の一部の構成が異なっている。従って、第二の実施の形態における発電システムにおいては、改質装置についてのみ説明する。図5は、第二の実施の形態に係る改質装置70を示す概略断面図である。なお、図5に示す改質装置70において、上記第一の実施の形態で説明した部材と同様の部材には、図2と同様の符号を付しその部材の詳細な説明を省略する。

【0079】

図5に示す通り、改質装置70では、吸着成分担持体71が各真空容器60の内壁にそれぞれ設けられている。各吸着成分担持体71は、各真空容器60の内壁及び各流体移動部20の周辺に存する水分等の成分を吸着するものであって、

ポリイミドからなる「ポリイミド発泡体」に被吸着成分を吸着する吸着成分を担持させたものである。ポリイミド発泡体は、ポリイミドに由来して耐熱性に優れしており、発泡構造を有するが故に自己の表面積も大きい。従い、各吸着成分担持体71は、真空容器60内の中空部61の至る箇所に設けずとも、比較的小容積のまま真空容器60内の一又は複数箇所に設けても充分に被吸着成分を吸着できる。

【0080】

なお、各吸着成分担持体71に担持させる吸着成分について、改質装置70を作動させる際に各発熱抵抗体27を発熱させる設定温度、各真空容器60内を真空にする際の真圧度及び真空環境とされる各中空部61の容積等に応じて、所望の吸着成分がポリイミド発泡体に担持される。

【0081】

また、図5に示す改質装置70では、図2に示す水素改質器11と同様に中空部61は真空環境とされているが、中空部61を真空とする場合に、各発熱抵抗体27を発熱させずに吸引手段により各中空部61が真空環境とされる。従い、改質装置70を実際に作動させる前の状態では、各真空容器60の内壁及び各流体移動部20の周囲等に水分等の成分が残存している可能性が高い。

【0082】

次に、改質装置70の作用を説明する。改質装置70の作動時において、各発熱抵抗体27に電力が供給されると、各発熱抵抗体27は発熱し、各真空容器60の内部の温度は急速に上昇する。各真空容器60内の温度が所定温度を超えると、各真空容器60の内壁及び各流体移動部20の周囲等に残存していた水分等の成分が気化する。気化した成分は、各吸着成分担持体71によりそれぞれ吸着される。

【0083】

以上のように本第二の実施の形態では、改質装置70の実際の作動時において、各真空容器60内に残存する成分が気化して一時的に各真空容器60内の真圧度が低下する可能性はあるが、各吸着成分担持体71により気化成分を吸着するので、各真空容器60内の真圧度が低下するのを抑制できる。これにより、各真

空容器60内の対流による熱の流失を抑えることができる上、各発熱抵抗体27に供給する電力を抑えた状態で、気化器5及びマイクロリアクタ10を高温環境下で作動させることができる。

【0084】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、種々の改良及び設計の変更を行っても良い。

例えば、流体移動部20で熱処理して反応させる混合気がメタノールと水蒸気であったが、メタノール以外のアルコール類と水蒸気の混合気であっても良いし、ガソリンと水の混合気であっても良い。但し、混合気の種類に応じて、改質触媒膜26の種類も変更するのが望ましい。

【0085】

また、流体移動部20内に形成された内部空間がマイクロ流路23であったが、単に空洞状のチャンバーであっても良い。

【0086】

また、流体移動部20内に発熱抵抗体27が設けられているが、この構成に代えて又は加えて、流体移動部20の外部に発熱体を設けてもよい。この場合、流体移動部20内のマイクロ流路23に熱が伝導しやすいように、発熱体を流体移動部20の外壁に密着させた状態で設けることが好ましい。

【0087】

また、第二の実施形態において、真空容器60内を真空環境とする際に発熱抵抗体27を発熱させない構成としたが、第一の実施形態と同様に発熱抵抗体27を発熱させながら真空容器60内を真空にしてもよい。この場合、真空容器60内に残存する水分等の成分の気化を抑えられ、吸着成分担持体71により真空容器60内の真空中度の低下を確実に抑制できる。

【0088】

また、上記各実施の形態では電圧が印加されることで発熱する発熱抵抗体27により流体移動部20を加熱したが、燃料容器2からの燃料を燃焼することで発熱する燃焼器を用いても又は併用してもよい。

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、発熱体に供給する電力を抑えた状態で改質装置を高温環境下で作動させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第一の実施の形態に係る発電システムの概略を示す図である。

【図2】

第一の実施の形態に係る改質装置を示す概略断面図である。

【図3】

第一の実施の形態に係る流体移動部を示す斜視図である。

【図4】

前記改質装置を駆動させた際の前記改質装置の駆動時間と前記流体移動部内の温度との関係を示す図である。

【図5】

第二の実施の形態に係る改質装置を示す概略断面図である。

【図6】

従来のマイクロリアクタを示す概略断面図である。

【符号の説明】

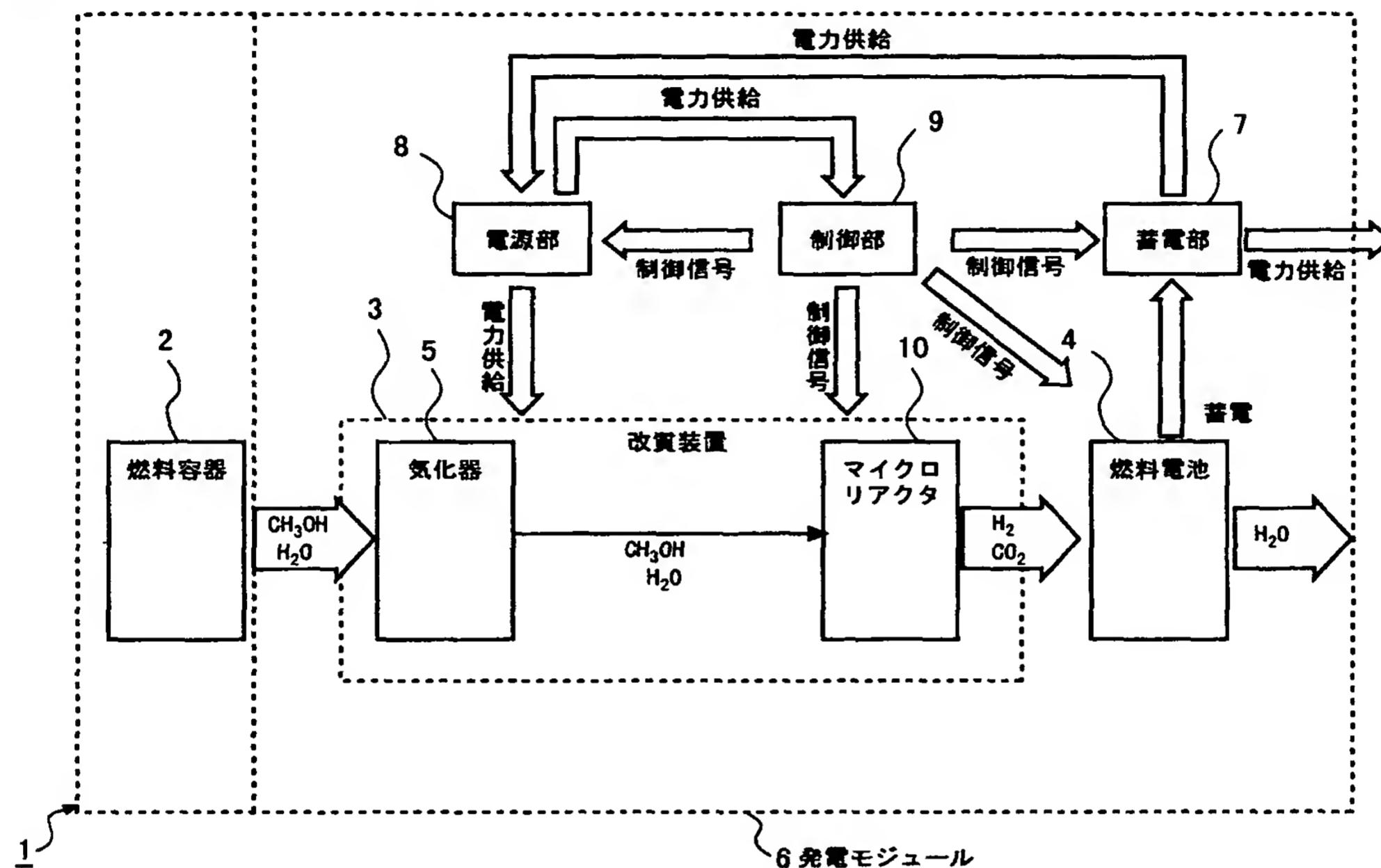
- 1 発電システム
- 2 燃料容器（貯留手段）
- 3, 70 改質装置
- 4 燃料電池（生成手段）
- 5 気化器
- 6 発電モジュール
- 7 蓄電部
- 8 電源部
- 9 制御部
- 10 マイクロリアクタ
- 19 燃料（被改質原料）

- 2 0 流体移動部
- 2 1 上基板（導電性基板）
- 2 2 下基板（絶縁性基板）
- 2 3 マイクロ流路
- 2 4 供給管
- 2 5 排出管
- 2 6 改質触媒膜
- 2 7 発熱抵抗体（発熱体）
- 4 0 温度測定部
- 6 0 真空容器（容器）
- 6 1 中空部
- 7 1 吸着成分担持体

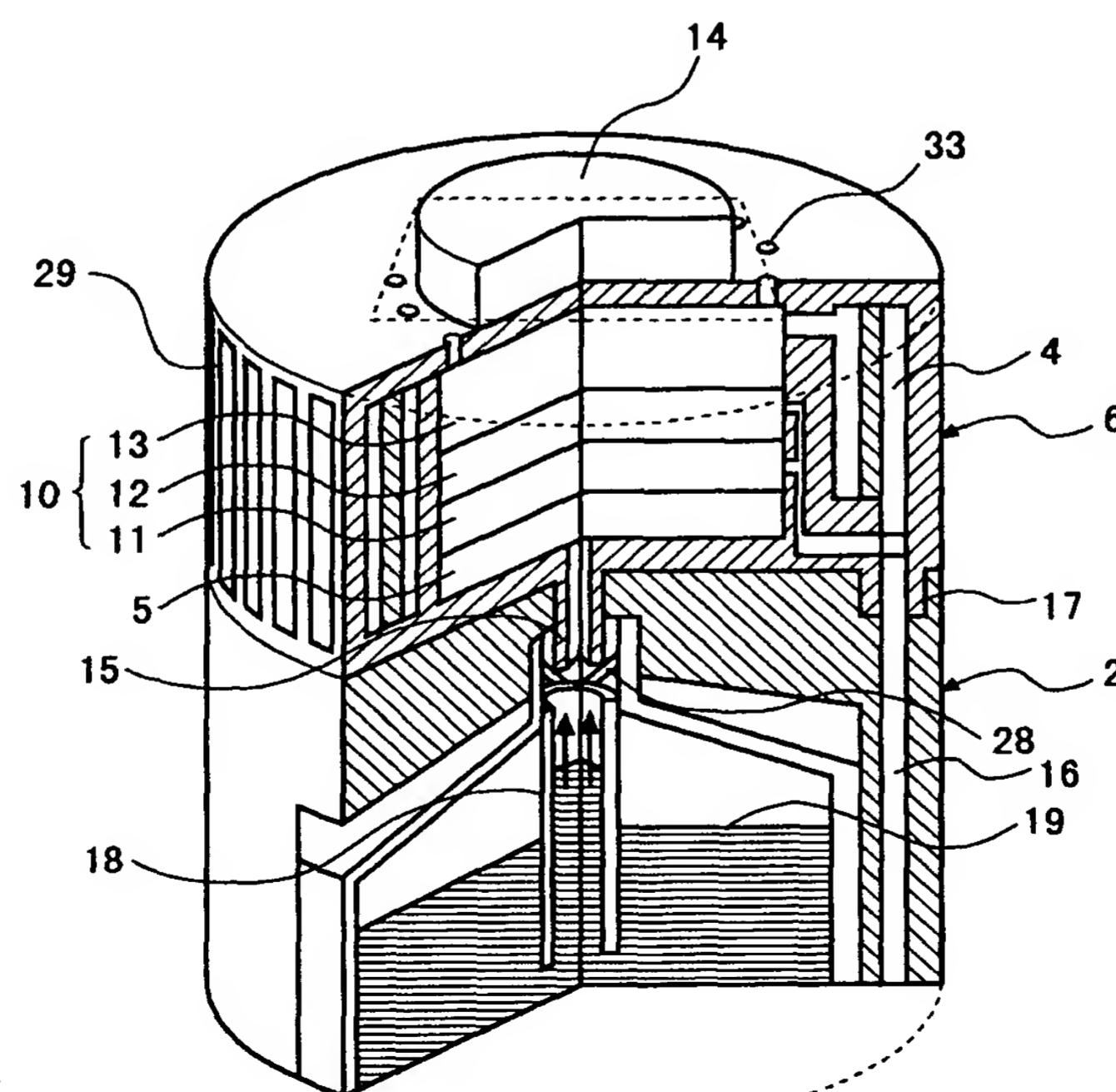
【書類名】 図面

【図1】

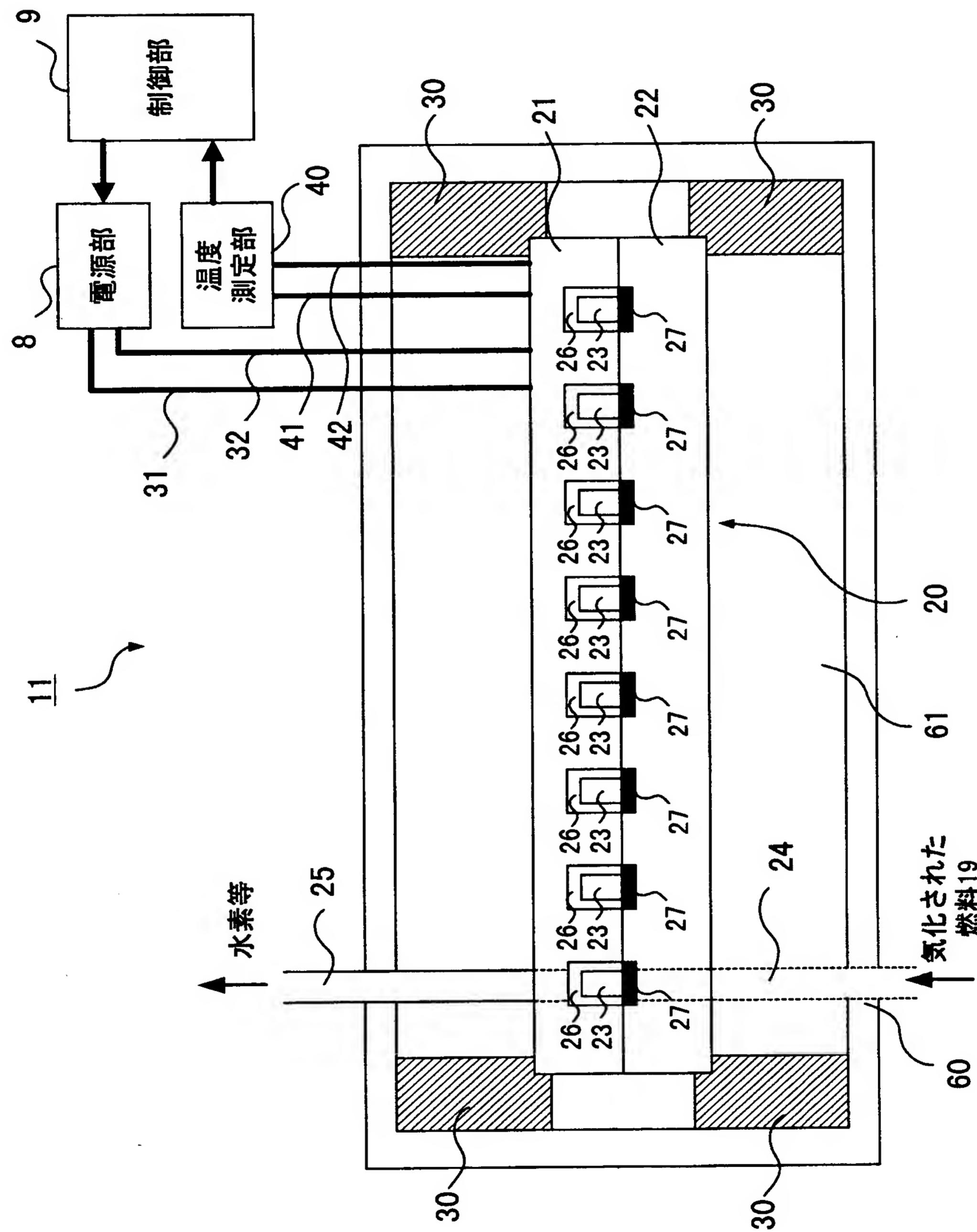
(a)



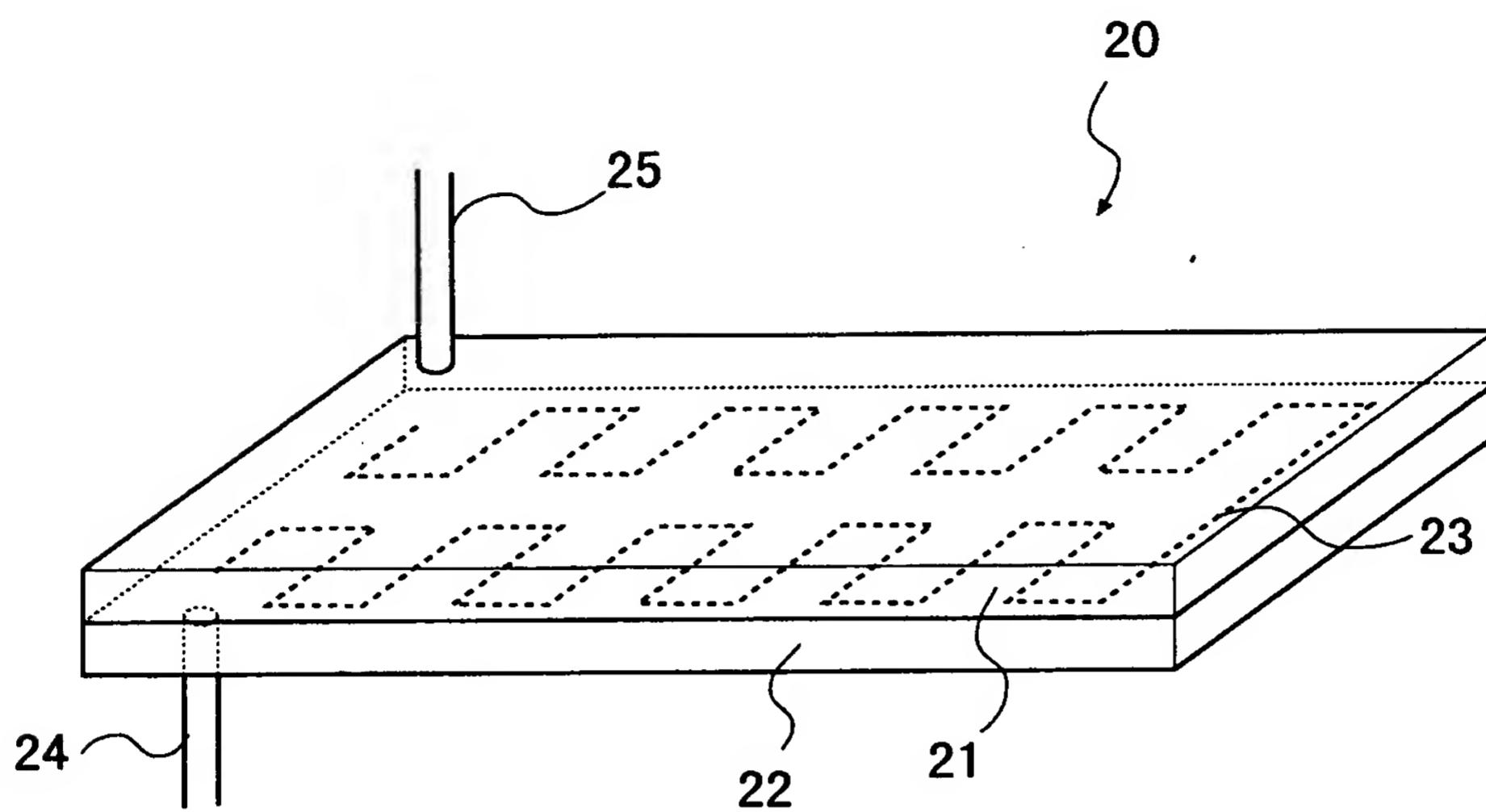
(b)



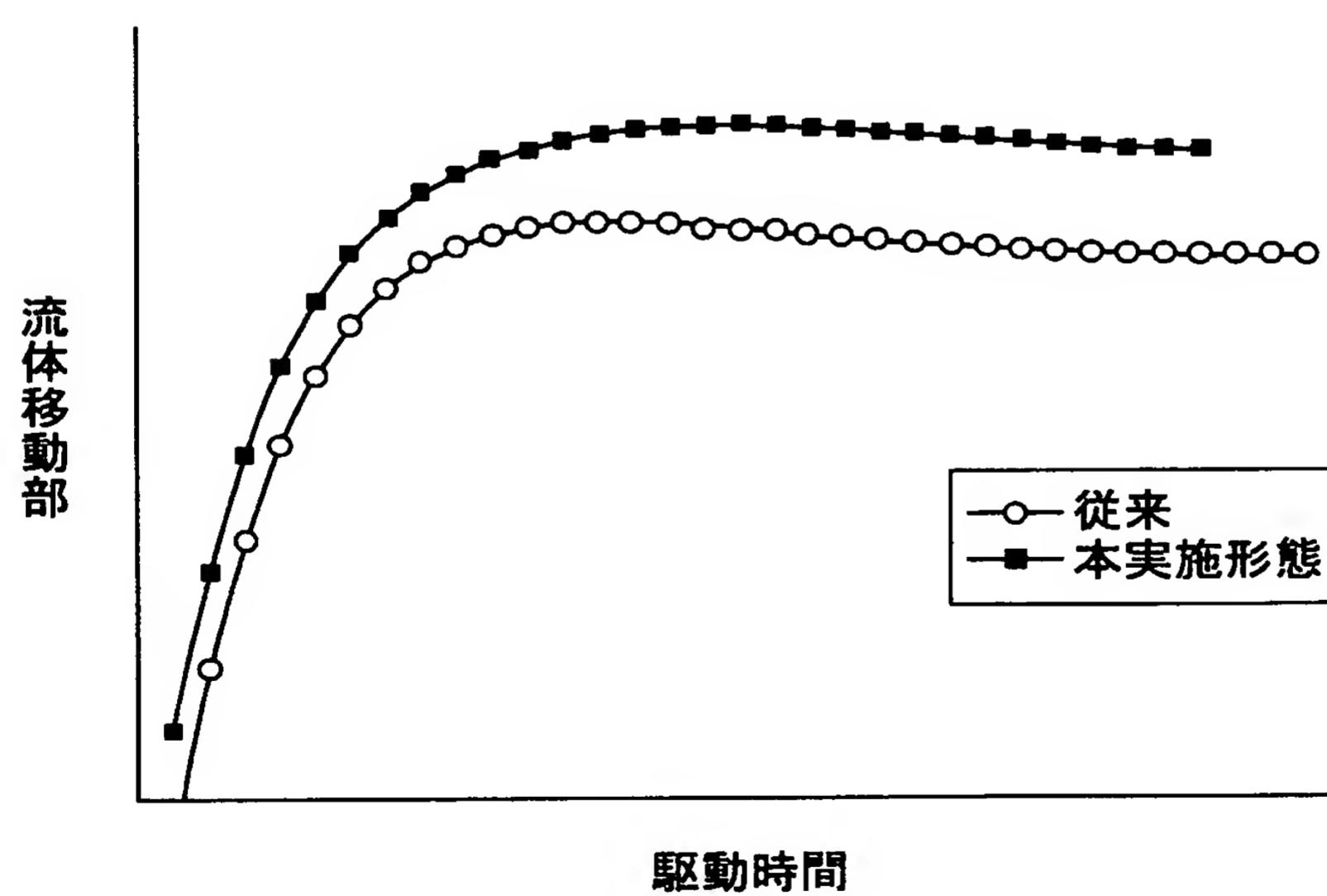
【図2】



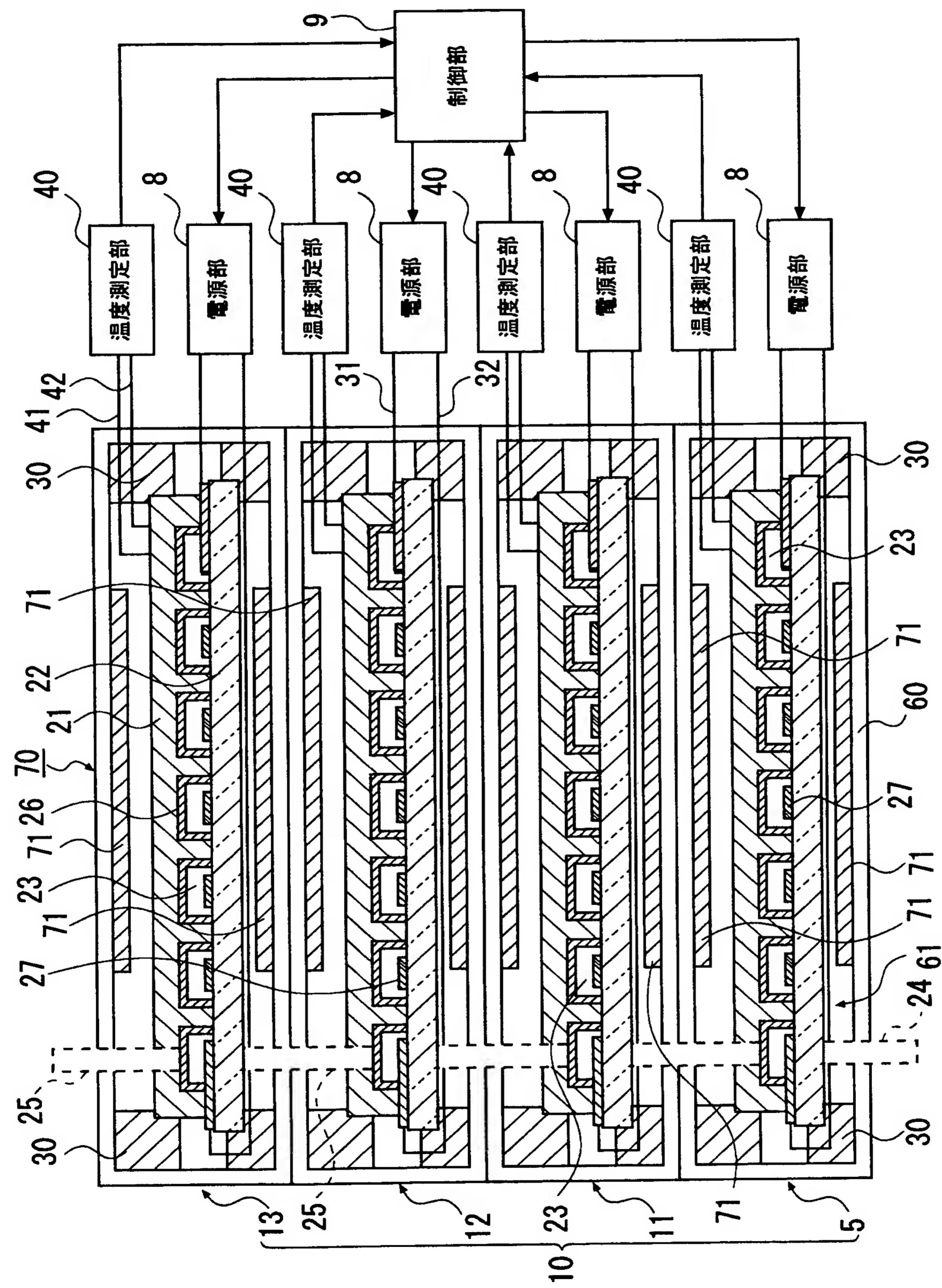
【図3】



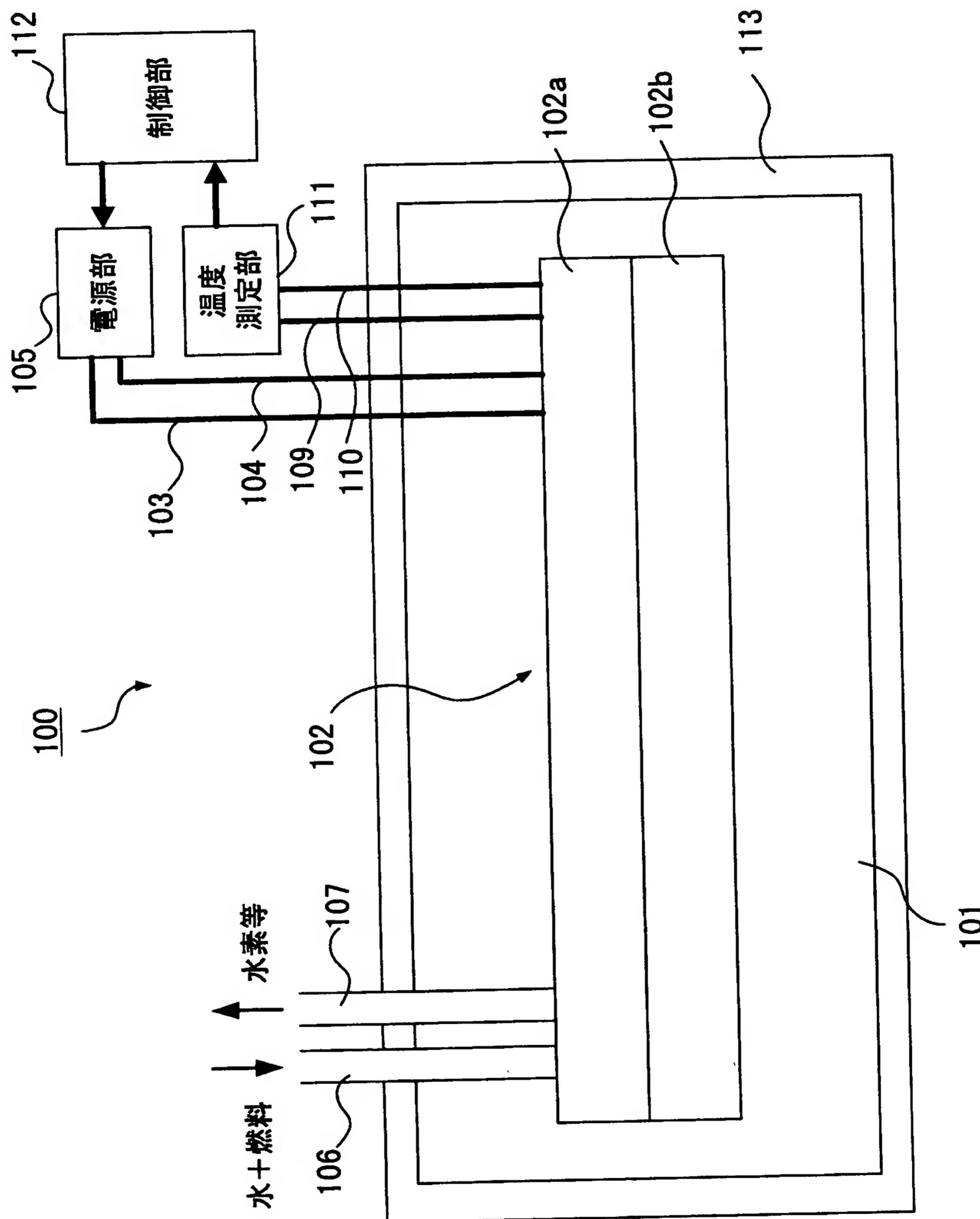
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流体移動部を加熱する発熱体に供給する電力を抑えた状態で、改質装置を高温環境下で作動させる。

【解決手段】 本発明の改質装置を構成する水素改質器11は、被改質原料を改質する流体移動部20と、流体移動部20を加熱するために発熱する発熱抵抗体27と、流体移動部20を収容する真空容器60と、を備える。そして、真空容器60の内部（中空部61）は、発熱抵抗体27を発熱させながら内部空気を吸引することにより真空に保持されている。これにより、発熱抵抗体27に供給する電力を抑えた状態で、水素改質器11を高温環境下で作動させることができる。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000001443]

1. 変更年月日 1998年 1月 9日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区本町1丁目6番2号

氏 名 カシオ計算機株式会社